

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-115127

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J 9/02
C09J179/08
H01B 1/22
H05K 3/32

(21)Application number : 11-296073

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.1999

(72)Inventor : SHIMADA YASUSHI

INADA TEIICHI
TANAKA HIROKO
TAKEUCHI KAZUMASA
SAITO TETSUYA

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE AND WIRING BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an electrically conductive adhesive for directly connecting electrodes of semiconductor chips or electronic components or for directly connecting electrodes of electronic components containing semiconductor chips or semiconductor packages, and a wiring board having an excellent connection reliability by connecting conductor patterns and electrodes of electronic components using this electrically conductive adhesive.

SOLUTION: This electrically conductive adhesive comprises, based on 100 pts.wt. epoxy resin, from 100 to 400 pts.wt. epoxy group-containing acrylic copolymer containing from 1 to 6 wt.% glycidyl (meth)acrylate and/or from 50 to 1,000 pts.wt. polyamide imide copolymer containing from 20 to 80 wt.% polysiloxane and from 200 to 1,000 pts.wt. metal particle. In a wiring board, a conductor pattern is connected with electrodes of an electronic component using this electrically conductive adhesive.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-115127

(P2001-115127A)

(43)公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

4 J 0 4 0

9/02

9/02

5 E 3 1 9

179/08

179/08

B 5 G 3 0 1

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22

D

H 0 5 K 3/32

H 0 5 K 3/32

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平11-296073

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(22)出願日 平成11年10月19日 (1999.10.19)

(72)発明者 島田 靖

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 稲田 権一

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性接着剤とそれを用いた配線板

(57)【要約】(修正有)

【課題】半導体チップや電子部品の電極を直接接続するためのあるいは半導体チップや半導体パッケージを含む電子部品の電極を直接接続するための導電性接着剤および該導電性接着剤を用いて導体パターンと電子部品の電極を接続することにより、接続信頼性に優れた配線板を提供すること。

【解決手段】エポキシ樹脂100重量部に対して、グリジル(メタ)アクリレートを1重量%～6重量%を含むエポキシ基含有アクリル系共重合体を100重量部～400重量部及び／またはポリシロキサンを20重量%～80重量%含むポリアミドイミド系共重合体を50重量部～1000重量部、及び、金属粒子を200重量部～1000重量部からなる導電性接着剤と、導体パターンと電子部品の電極との接続が、その導電性接着剤によって行われている配線板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ樹脂100重量部に対して、グリシジル(メタ)アクリレートを1重量%～6重量%を含むエポキシ基含有アクリル系共重合体を100重量部～400重量部及び／またはポリシロキサンを20重量%～80重量%含むポリアミドイミド系共重合体を50重量部～1000重量部、及び、金属粒子を200重量部～1000重量部からなる導電性接着剤。

【請求項2】エポキシ樹脂の硬化剤が、フェノール樹脂である請求項1に記載の導電性接着剤。

【請求項3】導体パターンと電子部品の電極との接続が、請求項1または2に記載の導電性接着剤によって行われている配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性接着剤と配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体パッケージには、ピンがパッケージの2長辺に配置されるデュアルインラインパッケージ(以下、DIPという。)、スマールアウトライナパッケージ(以下、SOPという。)、リードのない表面実装用のリードレスチップキャリア(以下、LCCという。)、表面実装用のICパッケージのひとつで、4辺にJ字型のリードピンが出ているクワッドフラットJリーデッドパッケージ(以下、QFJという。)、リードがパッケージの外に出でていないクワッドフラットノンリーデッドパッケージ(以下、QFNという。)、ピンがパッケージの片面全体に配置されるピングリッドアレイ(以下、PGAという。)、パッケージの裏面に、出入力用のパッドを並べハンダボールを乗せたボールグリッドアレイ(以下、BGAという。)、半導体チップと同じ大きさの基板に半導体チップを搭載したチップサイズパッケージ(以下、CSPという。)などがある。また、半導体パッケージ以外の電子部品には、スルーホールにリードを差し込んで、はんだで接続するはんだ接続用リードを有するものや、はんだクリームなどを介在させリフローして接続する表面実装用の電子部品がある。上記の半導体パッケージにおいて、半導体パッケージ用基板の外部に露出している電極と、その内部に搭載される半導体チップの電極との接続は、ボンディング用ワイヤによる接続や、フレキシブル配線板にリードを形成し、そのリード全てを半導体チップの電極全てに同時にギャングボンディングした接続、半導体チップの電極に形成したはんだボールをリフローによって行った半導体パッケージ用基板の電極との接続、半導体チップ上の電極に形成したバンプと呼ばれる小さな突起と半導体パッケージ用基板のパッド部とを導電性ペーストを介して行った接続がある。また、近年、電子機器の発達に伴い、電子部品の搭載密度が高くなり、ワイヤボンディングを使わ

10

ない半導体パッケージを用いたり、半導体パッケージを介さずに、半導体チップの電極に形成したはんだボールをリフローによって直接、配線板の電極と接続したり、半導体チップ上の電極に形成したバンプと呼ばれる小さな突起と配線板のパッド部とを導電性ペーストを介して直接接続するようなことも多くなってきている。半導体チップや半導体パッケージ用基板以外の電子部品においても、配線板のパッド部と、はんだペーストをリフローして接続したり、導電性ペーストで接続する、いわゆる表面実装による接続を行うことが多くなってきている。

20

【0003】このような半導体パッケージ用基板や配線板に要求される重要な特性の一つとして接続信頼性がある。その中でも、熱疲労に対する接続信頼性は、半導体パッケージや半導体チップ、表面実装用の電子部品を搭載した配線板を用いた機器の信頼性に直接影響するため非常に重要な項目である。

30

【0004】従来の、半導体パッケージ用基板では、例えば、半導体チップの電極と半導体パッケージ用基板の電極とをワイヤボンディングで接続した場合には、ボンディング用ワイヤが柔軟であるので熱応力を緩和し、接続が破壊されるようなことは起こらない。また、QFPやSOPなどの、リードフレームに半導体チップを搭載した半導体パッケージでは、リードフレームが熱応力を吸収するので、接続信頼性を保っていた。また、半導体チップや半導体パッケージ以外の電子部品でも、スルーホールにリードを差し込んで、はんだで接続するものでは、電子部品のリードが熱応力を吸収するので、接続信頼性を保っていた。ところが、より高密度の部品の搭載やより高密度の配線の形成が必要になってくると、半導体パッケージにおいては、ワイヤボンディングするだけのスペースが取れなくなったり、リードフレームの占めるスペースが取れなくなってきて、半導体パッケージ用基板や配線板と直接に接続することが必要になってきた。また、半導体チップや半導体パッケージ以外の電子部品においても、その電子部品を搭載する配線板の高密度化のために、電子部品の小型化を行うと、リードを大きくすることができず、また、リードを挿入するスルーホールが、配線板を貫くので、多層配線を行うと、接続に必要なない層にもスルーホールによって面積を取られるので、配線の密度を高めることができないので、リードによる接続ではなく、配線板の外層の導体とのみ接続する表面実装が必要となってきた。

40

【0005】【発明が解決しようとする課題】ところが、このように、半導体チップの電極と半導体パッケージ用基板、または半導体チップや半導体パッケージを含む電子部品の電極と配線板とを、直接接続すると、熱応力を緩和するものがなく、この接続部に集中して、接続部分を破壊するようなことが起こるなど、接続信頼性を低下させていた。この熱疲労に対する接続信頼性は、接続する半導体

50

チップの熱膨張係数と半導体パッケージ用基板の熱膨張係数や電子部品と配線板の熱膨張係数が異なるもので構成されていることが原因で、熱履歴によって発生する応力によって低下させられることが知られている。例えば、半導体チップの熱膨張係数が、一般的に、約4 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ と小さいのに対し、半導体パッケージ用基板の熱膨張係数が、一般的に、15 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以上と大きいことから、熱衝撃に対してひずみを発生し、そのひずみが大きくなると、接続部分が破壊されることになる。

【0006】熱応力を緩和するために、最外層の絶縁層として、アクリロニトリルブタジエンゴムやアクリルゴムなどを用いて低弾性率化した接着剤層を設けた配線板が、特開平09-289369号公報に開示されている。

【0007】しかし、配線板の加工工程では、配線板の表面がエッチング工程やめっき工程などの化学処理による、アルカリや酸にさらされる時間が長く、特に、無電解めっき工程などは加温された強アルカリ溶液に数時間さらされる場合もあり、優れた耐薬品性が求められているにもかかわらず、上記のようなアクリロニトリルブタジエンゴムやアクリルゴムなどを用いて低弾性率化した材料を配線板の最外層に用いると、耐薬品に劣るため、加工時間が長くなったり、特殊な処理をしなければならなかつたりして、生産効率が著しく低いという課題があった。

【0008】本発明は、半導体チップや半導体パッケージを含む電子部品の電極を直接接続するための導電性接着剤と、それを用いた接続信頼性に優れた配線板を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下のことを特徴とする。

(1) エポキシ樹脂100重量部に対して、グリシジル(メタ)アクリレートを1重量%～6重量%を含むエポキシ基含有アクリル系共重合体を100重量部～400重量部、及び／またはポリシロキサンを20重量%～80重量%含むポリアミドイミド系共重合体を50重量部～1000重量部、及び金属粒子を200重量部～100重量部からなる導電性接着剤。

(2) エポキシ樹脂の硬化剤が、フェノール樹脂である
(1)に記載の導電性接着剤。

(3) 導体パターンと電子部品の電極との接続が、
(1)または(2)に記載の導電性接着剤によって行われている配線板。

【0010】

【発明の実施の形態】(エポキシ樹脂) 本発明のエポキシ樹脂は、硬化剤および／または硬化促進剤を含み、2官能エポキシ樹脂と多官能エポキシ樹脂を併せて用いることが好ましい。この2種類のエポキシ樹脂を用いることで、2官能エポキシ樹脂のみで得られない耐熱性が向

上し、多官能エポキシ樹脂のみでは得られない接着剤としての流動性が得られ回路導体間を充填しやすくなる。このエポキシ樹脂の分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより標準ポリスチレンの検量線を使用して測定した数平均分子量、以下、GPCによる数平均分子量という。)は、好ましくは5000以下、より好ましくは3000以下のものを使用することが好ましい。分子量が5000を越えると、流動性が低下し、回路導体間の充填がされない箇所が発生するおそれがある。

10 【0011】2官能エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型またはビスフェノールF型樹脂等が使用できる。ビスフェノールA型またはビスフェノールF型液状樹脂には、市販のものでは、エピコート807(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)、エピコート827(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)、エピコート828(油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)、D.E.R.330(ダウケミカル日本株式会社製、商品名)、D.E.R.331(ダウケミカル日本株式会社製、商品名)、D.E.R.361(ダウケミカル日本株式会社製、商品名)、YD8125(東都化成株式会社製、商品名)、YDF170(東都化成株式会社製、商品名)が使用できる。多官能エポキシ樹脂には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が使用できる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂には、市販品として、EPPN-201(日本化薬株式会社製、商品名)が使用でき、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂には、市販品として、ESCN-001(住友化学工業株式会社製、商品名)、ESCN-195(住友化学工業株式会社製、商品名)、EOCN1012、EOCN1025(日本化薬株式会社製、商品名)、EOCN1027(日本化薬株式会社製、商品名)、YDCN703(東都化成株式会社製、商品名)、YDCN704(東都化成株式会社製、商品名)が使用できる。

20 【0012】また、難燃性を高めるために臭素化工エポキシ樹脂を用いることもできる。臭素化工エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型やノボラック型のものを使用できる。ビスフェノールA型の臭素化工エポキシ樹脂には、市販品として、YDB-360(東都化成株式会社製、商品名)、YDB-400(東都化成株式会社製、商品名)が使用でき、ノボラック型の臭素化工エポキシ樹脂には、市販品として、BREN-S(日本化薬株式会社製、商品名)、BREN-104(日本化薬株式会社製、商品名)、BREN-301(日本化薬株式会社製、商品名)が使用できる。

40 【0013】(硬化剤)エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化物などがある。

【0014】多官能フェノール類の例として、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビフェノール類、及びこれらのハロゲン化物、アルキル基置換体などがある。更に、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック、レゾールがある。

【0015】アミン類の例としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩及び脂肪族環状アミン類、グアニジン類、尿素誘導体等がある。

【0016】これらの化合物の一例としては、N、N-ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、1、4-ジアザビシクロ[2、2、2]オクタン、1、8-ジアザビシクロ[5、4、0]-7-ウンデセン、1、5-ジアザビシクロ[4、4、0]-5-ノネン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ビペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアングニアミド、トリルビグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素等がある。

【0017】イミダゾール化合物の例としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシリミダゾール、4、5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシリミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2、4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどがある。

【0018】酸無水物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。

【0019】有機リン化合物としては、有機基を有するリン化合物であれば特に限定せずに使用でき、例えば、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリ(ジク

ロロプロピル)、リン酸トリ(クロロプロピル)、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、フェニルfosfon酸、トリフェニルfosfin、トリ-n-ブチルfosfin、ジフェニルfosfinなどがある。

【0020】これらの硬化剤は、単独、或いは、組み合わせて用いることもできる。これらエポキシ樹脂用硬化剤の配合量は、エポキシ基の硬化反応を進行させることができれば、特に限定することなく使用できるが、好ましくは、エポキシ基1モルに対して、0.01~5.0当量の範囲で、特に好ましくは0.8~1.2当量の範囲で使用する。

【0021】また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を配合してもよい。代表的な硬化促進剤として、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩等があるが、これに限定されるものではない。

【0022】(アクリル系共重合体)グリシジル(メタ)アクリレート1~6重量%を含むエポキシ基含有アクリル系共重合体には、官能基モノマーに、カルボン酸タイプのアクリル酸や、水酸基タイプのヒドロキシメチル(メタ)アクリレートを用いないものが好ましい。官能基モノマーとして用いるグリシジル(メタ)アクリレートの量は、1~6重量%の共重合体比とすることが好ましい。さらには、2~5重量%であることがより好ましい。1重量%未満であると、耐熱性が低下する傾向があり、6重量%を越えると、ゴムのゲル化を防止することが困難になる傾向がある。残部はエチル(メタ)アクリレートやブチル(メタ)アクリレートまたは両者の混合物を用いることができる。このグリシジル(メタ)アクリレートと、エチル(メタ)アクリレートやブチル(メタ)アクリレートまたは両者の混合物との混合比率は、共重合体のTgが-20℃以上になるように考慮して決定されることが好ましい。さらには、Tgが-15~10℃であることがより好ましい。このTgが-20℃未満であるとBステージ状態での接着フィルムのタック性が大きくなつて作業者の手にべたべたとつくようになり取り扱い性が低下し、作業効率が低下する。このグリシジル(メタ)アクリレートと、エチル(メタ)アクリレートやブチル(メタ)アクリレートまたは両者の混合物との重合方法には、パール重合、溶液重合等を用いることができる。エポキシ基含有アクリル系共重合体のGPCによる数平均分子量は、60万以上であることが好ましい。さらには、80万~120万の範囲であることがより好ましい。このエポキシ基含有アクリル系共重合体のGPCによる数平均分子量が60万未満では、未硬化のシート状、またはフィルム状での強度が小さく裂けやすく、可撓性が低く割れやすいので取り扱い性が低く、タック性が増大し、作業者の手にべたべたつくようになるので作業性が低下する。このようなアクリル系共重合体には、市販品として、HTR-860P-3(帝

国化学産業株式会社製、商品名)を使用することができる。

【0023】(組成比)エポキシ基含有アクリル系共重合体の組成比は、エポキシ樹脂100重量部に対して、100重量部~400重量部の範囲とすることが好ましい。さらには、120重量部~200重量であることがより好ましい。エポキシ基含有アクリル系共重合体の添加量が100重量部未満であると、弾性率が上昇し、配線板のパッドと半導体チップや電子部品の電極との間の熱応力を緩和できなくなるおそれがある。また、400重量部を越えると、ゴム成分の相が多くなり、エポキシ樹脂相が少なくなるため、はんだリフロー工程などの高温加熱工程によってふくれや剥離が発生して、耐熱性が低下するおそれがある。

【0024】(ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体)本発明では、上記エポキシ基含有アクリル系共重合体に代えて、又はそれと共にポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体を用いることができる。このポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体には、ポリシロキサンが20重量%~80重量%含まれるもの用いることが好ましい。さらには、ポリシロキサンが100重量%~300重量%含まれるものであることがより好ましい。このポリシロキサンが20重量%未満では弾性率が高くなり、熱応力に弱く半導体チップや電子部品の電極と半導体パッケージ用基板の電極や配線板のパッドとの接続信頼性が低下し、80重量%を超えると、エポキシ樹脂相が少なくなるため、はんだリフロー工程などの高温加熱工程によってふくれや剥離が発生して、耐熱性が低下するおそれがある。このポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体を用いると、ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体のアミド基が、エポキシ基との架橋反応を起こすため、量によっては、エポキシ樹脂の硬化剤が不要になる場合もある。

【0025】ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体には、シロキサンジアミンと無水トリメリット酸から得られるジイミドジカルボン酸ジイソシアネートと反応して得られるポリアミドイミド、または芳香環を4個以上有するジアミンとシロキサンジアミンの混合物及び無水トリメリット酸から得られるジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応して得られるポリアミドイミドが使用できる。上記ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体の添加量は、エポキシ樹脂とその硬化剤100重量部に対して50重量部~1000重量部の範囲であることが好ましい。さらには、100重量部~300重量部の範囲であることがより好ましい。ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体の添加量が50重量部未満であると、弾性率が高くなり、熱応力に弱く半導体チップや電子部品の電極と半導体パッケージ用基板の電極や配線板のパッドとの接続信頼性が低下し、1000重量部を超えると、エポキシ樹脂相が少なくな

るため、はんだリフロー工程などの高温加熱工程によってふくれや剥離が発生して、耐熱性が低下するおそれがある。このポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体のアミド基は、エポキシ基との架橋反応が起こるために、ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体に含まれるアミド基と反応するエポキシ基の量よりも多く含まれるエポキシ基に対して、前記硬化剤が、エポキシ基1モルに対して、0.01~5.0当量の範囲で、特に好ましくは0.8~1.2当量の範囲で含まれればよく、ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体に含まれるアミド基とエポキシ基とがほぼ同じ当量であれば、さらに硬化剤を添加する必要はない。

【0026】(導電性粒子)導電性粒子には、金属粒子として銀粒子、銅粒子、ニッケル粒子等を用いることができる。これらは単独もしくは2種類以上を混合して用いてよい。また、表面に金属めっき層を設けた粒子でもよい。これらの粒子の形状に特に制限はないが、粒径分布の中心値が1μm~50μmであることが好ましい。さらには2μm~10μmであることがより好ましい。

20 粒径分布の中心値が1μm未満であると粒子表面積の増大により弾性率の上昇が起こり、熱応力に弱く半導体チップや電子部品の電極と半導体パッケージ用基板の電極や配線板のパッドとの接続信頼性が低下し、また、50μmを超えると導電性が不安定になり易い。導電性粒子は、エポキシ樹脂とその硬化剤とエポキシ基含有アクリル系共重合体および/またはポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体100重量部に対して200~1000重量部の割合で添加することが好ましい。さらには、250重量部~500重量部であることがより好ましい。200重量部未満では、粒子間の距離が大きくなり導電性が低下する傾向があり、1000重量部を超えると弾性率が高くなる傾向がある。

【0027】(添加剤)接着剤には、上記の他に、異種材料間の界面結合をよくするために、カップリング剤を配合することもできる。カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましい。このようなシランカップリング剤には、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシラン等が使用できる。γ-グリシドプロピルトリメトキシランには、市販品として、NUC A-187(日本ユニカー株式会社製、商品名)、γ-メルカプトプロピルトリメトキシランには、市販品として、NUC A-189(日本ユニカー株式会社製、商品名)、γ-アミノプロピルトリエトキシランには、市販品として、NUC A-1100(日本ユニカー株式会社製、商品名)、γ-ウレイドプロピルトリエトキシランには、市販品として、NUC A-1160(日本ユニカー株式会社製、商品

名)、 $N-\beta$ -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランには、市販品として、NUC A-1120(日本ユニカ一株式会社製、商品名)が使用できる。カップリング剤の配合量は、エポキシ樹脂とその硬化剤とエポキシ基含有アクリル系共重合体および/またはポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体100重量部に対し0.05~1.0重量部を添加するのが好ましい。さらには、0.1~2重量部であることがより好ましい。0.05重量部未満では、添加の効果がなく、1.0重量部を越えると、耐熱性が低下したり効果の向上がなく経済的でない。

【0028】さらに、吸湿時の絶縁信頼性をよくするために、イオン補足剤を配合することができる。イオン補足剤としては、銅がイオン化して溶け出すのを防止するため銅害防止剤として知られる化合物、例えば、トリアジンチオール化合物、ビスフェノール系還元剤を配合することもできる。ビスフェノール系還元剤には、2,2'-メチレンービス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス-(3-メチル-6-第3-ブチルフェノール)等が使用できる。また、無機イオン吸着剤を配合することもできる。無機イオン吸着剤としては、ジリコニウム系化合物、アンチモンビスマス系化合物、マグネシウムアルミニウム系化合物等が挙げられる。トリアジンチオール化合物を成分とする銅害防止剤には、市販品として、ジスネットDB(三協製薬株式会社製、商品名)が使用でき、ビスフェノール系還元剤を成分とする銅害防止剤には、市販品として、ヨシノックスBB(吉富製薬株式会社製、商品名)が使用でき、また、無機イオン吸着剤には、市販品として、IXE(東亜合成化学工業株式会社製、商品名)が使用できる。イオン補足剤の配合量は、エポキシ樹脂とその硬化剤とエポキシ基含有アクリル系共重合体および/またはポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体100重量部に対し0.5~1.0重量部が好ましい。さらには、1~3重量部であることがより好ましい。0.5重量部未満であると、添加による効果がなく、1.0重量部を越えると、耐熱性が低下したり、効果の向上がなく経済的でない。

【0029】導電性粒子を含む接着剤の厚さは、1.0~3.00μmの範囲であることが好ましい。さらには、3.0μm~1.00μmの範囲であることがより好ましい。この接着剤の厚さが、1.0μm未満では、応力緩和の効果が小さく、接続信頼性が低下することがあり、3.00μmを超えると、厚さが厚くなり、機器の小型化を行う上で好ましくない。

【0030】(配線板) 配線板には、セラミック基板や有機基板など基板材質に限定されることなく用いることができる。セラミック基板としては、アルミナ基板、窒化アルミ基板などを用いることができる。有機基板としては、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸させたFR-

4基板、ビスマレイミドートリアジン樹脂を含浸させたBT基板、さらにはポリイミドフィルムを基材として用いたポリイミドフィルム基板などを用いることができる。配線の構造には、片面配線、両面配線、多層配線いずれの構造でもよく必要に応じて用いることができる。特に多層配線の中でも高密度に対応できる非貫通孔を設けた配線板を用いれば、部品実装の面積割合が多いため信頼性確保が難しいが、上記の導電性粒子を含む接着剤を介して接着した金属箔を導体パターンに用いて、接続信頼性を向上することが可能となる。非貫通孔を設けた配線板には、セラミック基板ではグリーンシートと導電性ペーストによる導体パターンとグリーンシートに設けたバイアホールに導電性ペーストを充填した多層化材料を積層して焼結・作製した基板を用いることができる。有機基板には、内層回路板の表面に絶縁層を形成し、その絶縁層にレーザ法やフォト法で非貫通孔を設け、内層回路と接続した導体回路を形成し、これを順次繰り返して作製するビルトアップ法で作製した基板を用いることができる。

【0031】(作用) 本発明者らは、鋭意検討の結果、導電性接着剤の物性と接続信頼性の関係を調査・検討した結果、以下の知見が得られ、さらに、この知見に従う組成を、上記したように見つけることができた結果、本発明をなすことができたものである。その知見とは、導電性粒子を含む接着剤硬化物の貯蔵弾性率は、30℃で、1.00MPa~3.000MPaの範囲であり、250℃で、0.5MPa以上であることが好ましく、導電性粒子を含む接着剤硬化物の吸湿率は、2.0%以下であることが好ましいといいうものである。導電性粒子を含む接着剤硬化物の貯蔵弾性率が、30℃で1.00MPa未満では、べとべとして接着剤の取り扱い性が悪くなる傾向があり、3.000MPaを越えるともろく接続の信頼性が低下する傾向があり、また、250℃で0.5MPa未満であると、はんだリフロー工程等においてふくれや剥離が発生しやすくなる傾向がある。さらには、導電性粒子を含む接着剤硬化物の貯蔵弾性率は、30℃で5.00MPa~2.000MPaの範囲で、250℃で1MPa~2.0MPaの範囲であることがより好ましい。特に、30℃での貯蔵弾性率が3.000MPaを超えると、電子部品と配線板の熱膨張係数の差によって発生する応力を緩和させる効果が小さくなるため接続信頼性が低下することもある。また、導電性粒子を含む接着剤硬化物の吸湿率が、2.0%を超えると、はんだリフロー工程等においてふくれや剥離が発生しやすくなる傾向があり、より好ましくは、0.01%~1.0%の範囲である。

【0032】
【実施例】実施例1
(接着剤) 以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱

気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弾性測定装置D V E - V 4 (レオロジ社製、商品名)を用いて測定した結果、30℃で1000 MPa、250℃で10 MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ(長さ：20 mm、幅：4 mm、膜厚：80 μm)、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード/自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

(1) エポキシ樹脂とその硬化剤
(エポキシ樹脂)

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)…30重量部(エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量195)…30重量部(ESC N 195、住友化学工業株式会社製、商品名)

(エポキシ樹脂の硬化剤)

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部(プライオーフェンL F 2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名)

(硬化促進剤) ① 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部(キュアゾール

2 P Z - C N、四国改正工業株式会社製、商品名)

(2) エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム(GPCによる数平均分子量95万)…200重量部(HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名)

(3) 導電性粒子

- ・銀粉(平均粒径15 μm)…1500重量部(MFP-A G-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名)

(4) 添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン…1.5重量部(NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名)

- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部(IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名)

【0033】この接着剤ワニスを、厚さ18 μmの圧延銅箔T S A - 18(古河サーキットホイル株式会社製、商品名)の上に流延した後、140℃で5分間加熱乾燥し、厚さ150 μmの半硬化状態の接着剤層を有する接着剤付き銅箔を作製した。この接着剤付き銅箔を半導体チップの電極の大きさに合わせて切断加工した後、導体回路を形成したセラミック配線板の半導体チップの電極と接続するパッドのパターン上に位置合わせて、100℃で圧力1.0 MPa、3分の条件で仮接着した。この基板を170℃で1時間加熱することにより接着剤を硬化させた後、銅箔表面の酸化物を硫酸で除去して目的とする配線板を得た。

【0034】実施例2

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弾性測定装置D V E - V 4 (レオロジ社製、商品名)を用いて測定した結果、30℃で1000 MPa、250℃で10 MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ(長さ：20 mm、幅：4 mm、膜厚：80 μm)、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード/自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤
(エポキシ樹脂)

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)…30重量部(エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量195)…30重量部(ESC N 195、住友化学工業株式会社製、商品名)

(エポキシ樹脂の硬化剤)

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部(プライオーフェンL F 2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名)

(硬化促進剤)

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部(キュアゾール2 P Z - C N、四国化成工業株式会社製、商品名)

(2) エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム(GPCによる数平均分子量95万)…200重量部(HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名)

(3) 導電性粒子

- ・銅粉(平均粒径15 μm)…1500重量部(MFP-CU-125、三井金属鉱業株式会社製、商品名)

(4) 添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン…1.5重量部(NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名)

- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部(IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名)

この接着剤ワニスを用いた以外は、実施例1と同様にして、配線板を作製した。

【0035】実施例3

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弾性測定装置D V E - V 4 (レオロジ社製、商品名)を用いて測定した結果、30℃で700 MPa、250℃で6 MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ(長さ：20 mm、幅：4 mm、膜厚：80 μm)、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード/自動静荷重であった。

m、膜厚：80 μm）、昇温速度：5 °C／分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85 °C／85 % RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.8 %であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤

(エポキシ樹脂)

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)

・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

(硬化促進剤)

・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

(2) エポキシ基含有アクリル系重合体

・エポキシ基含有アクリルゴム（GPCによる数平均分子量95万）…200重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

(3) 導電性粒子

・平均粒径10 μmのプラスチック粒子にNi/Auめっきした粒子…750重量部

(4) 添加剤

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）

・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスを用いた以外は、実施例1と同様にして、配線板を作製した。

【0036】実施例4

配線板に、エポキシ樹脂含浸ガラス布銅張り積層板の不要な銅箔をエッチング除去して作製した内層回路板に、エポキシ樹脂とその硬化剤及びホウ酸アルミニウムウィスカーを充填した半硬化状の絶縁材料と、銅箔を重ね、加熱・加圧して積層一体化し、バイアホールの箇所の銅箔をエッチング除去し、その銅箔の開口部に炭酸ガスレーザを照射し、内層回路に届く孔をあけ、無電解めっきを行って内層回路と銅箔とを接続するバイアホールめっきを形成し、不要な銅箔をエッチング除去して作製したビルドアップ配線板を用いた他は、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0037】実施例5

配線板に、エポキシ樹脂含浸ガラス布銅張り積層板の不要な銅箔をエッチング除去して作製した内層回路板に、

エポキシ樹脂と光感光性の硬化剤からなる半硬化状の絶縁材料をラミネートし、バイアホールとなる箇所をマスクしたフォトマスクを重ねて、紫外線を照射し、現像して、内層回路に届く孔をあけ、無電解めっきを行って内層回路と銅箔とを接続するバイアホールめっきを形成し、不要な銅箔をエッチング除去して作製したビルドアップ配線板を用いた他は、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0038】実施例6

10 以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30 °Cで1800 MPa、250 °Cで10 MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20 mm、幅：4 mm、膜厚：80 μm）、昇温速度：5 °C／分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85 °C／85 % RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5 %であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤

(エポキシ樹脂)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)

・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

(硬化促進剤)

・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

(2) エポキシ基含有アクリル系重合体

・エポキシ基含有アクリルゴム（GPCによる数平均分子量95万）…100重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

(3) 導電性粒子

・銅粉（平均粒径12.5 μm）…1000重量部（MFPCU-125、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

(4) 添加剤

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）

・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例4に用いたビルドアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0039】実施例7

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30℃で2400MPa、250℃で50MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.2%であった。

（1）エポキシ樹脂及びその硬化剤

（エポキシ樹脂）

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

（エポキシ樹脂の硬化剤）

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

（硬化促進剤）

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

（2）、エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム（GPCによる数平均分子量9.5万）…400重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

（3）導電性粒子

- ・銅粉（平均粒径12.5μm）…5000重量部（MFP-CU-125、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

（4）添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC-A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）

- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例5に用いたビルドアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0040】実施例8

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合

し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30℃で2400MPa、250℃で50MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

（1）エポキシ樹脂及びその硬化剤

（エポキシ樹脂）

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…50重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…50重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

（エポキシ樹脂の硬化剤）

20 後述するポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体

（硬化促進剤）

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール（キュアゾール2PZ-CNを使用）0.6重量部、

- （2）ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体

- ・ポリシロキサンを50重量%含むシロキサンジアミンと無水トリメリット酸から得られるジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応して得られるポリアミド…300重量部

（3）導電性粒子

- ・銀粉（平均粒径10μm）…2000重量部（MFP-AG-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

（4）添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC-A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）

- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例5に用いたビルドアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0041】実施例9

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30℃で2000MPa、250℃で50MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5℃/分、

測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85°C/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤
(エポキシ樹脂)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…50重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…50重量部（E S C N 1 9 5、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)
後述するポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体

(硬化促進剤)

・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

(2) ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体
・ポリシロキサンを50重量%含むシロキサンジアミンと無水トリメリット酸から得られるジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応して得られるポリアミドイミド…50重量部

(3) 導電性粒子

・銀粉（平均粒径10μm）…425重量部（MFP-A G-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

(4) 添加剤

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカ一株式会社製、商品名）

・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学工業株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例5に用いたビルドアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0042】実施例10

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30°Cで2200MPa、250°Cで570MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5°C/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85°C/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.3%であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤
(エポキシ樹脂)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（E S C N 1 9 5、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)

10

0) …50重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…50重量部（E S C N 1 9 5、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)

後述するポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体

(硬化促進剤)

・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

(2) ポリシロキサン含有ポリアミドイミド系共重合体

・ポリシロキサンを50重量%含むシロキサンジアミンと無水トリメリット酸から得られるジイミドジカルボン酸をジイソシアネートと反応して得られるポリアミドイミド…1000重量部

(3) 導電性粒子

・銀粉（平均粒径10μm）…11000重量部（MFP-A G-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

(4) 添加剤

・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカ一株式会社製、商品名）

・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600を、東亜合成化学工業株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例5に用いたビルドアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

20

【0043】比較例1

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弾性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30°Cで3500MPa、250°Cで10MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5°C/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85°C/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤

(エポキシ樹脂)

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（E S C N 1 9 5、住友化学工業株式会社製、商品名）

(エポキシ樹脂の硬化剤)

30

40

・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

（硬化促進剤）

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

（2）エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム（分子量95万）…50重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

（3）導電性粒子

- ・銀粉（平均粒径10μm）…750重量部（MFP-A G-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

（4）添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）
- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学工業株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスを用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0044】比較例2

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弹性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30℃で100MPa、250℃で0.5MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.8%であった。

（1）エポキシ樹脂お世簿その硬化剤

（エポキシ樹脂）

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

（エポキシ樹脂の硬化剤）

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

（硬化促進剤）

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

（2）エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム（GPCによる数平均分子量95万）…800重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

（3）導電性粒子

- ・銀粉（平均粒径10μm）…2250重量部（MFP-A G-100、三井金属鉱業株式会社製、商品名）

（4）添加剤

- ・シランカップリング剤：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1.5重量部（NUC A-187、日本ユニカー株式会社製、商品名）

- ・無機イオン吸着剤…1.5重量部（IXE-600、東亜合成化学工業株式会社製、商品名）

この接着剤ワニスと、実施例4に用いたビルトアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0045】比較例3

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱気して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弹性率を、動的粘弹性測定装置DVE-V4（レオロジ社製、商品名）を用いて測定した結果、30℃で500MPa、250℃で5MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ（長さ：20mm、幅：4mm、膜厚：80μm）、昇温速度：5℃/分、測定モード：引張りモード／自動静荷重であった。また、85℃/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、1.0%であった。

（1）エポキシ樹脂及びその硬化剤

（エポキシ樹脂）

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量190）…30重量部（エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名）

- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量195）…30重量部（ESCN195、住友化学工業株式会社製、商品名）

（エポキシ樹脂の硬化）

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部（プライオーフェンLF2882、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）

（硬化促進剤）

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部（キュアゾール2PZ-CN、四国化成工業株式会社製、商品名）

（2）エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム（分子量95万）…200重量部（HTR-860P-3、帝国化学産業株式会社製、商品名）

（3）導電性粒子

- ・銀粉（平均粒径10μm）…300重量部（MFP-

A G - 1 0 0 、三井金属鉱業株式会社製、商品名)

(4) 添加剤

- ・シランカップリング剤: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1. 5重量部 (N U C A - 1 8 7、日本ユニカ一株式会社製、商品名)
- ・無機イオン吸着剤…1. 5重量部 (I X E - 6 0 0、東亜合成化学工業株式会社製、商品名)

この接着剤ワニスと、実施例4に用いたビルトアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0046】比較例4

以下の組成に、メチルエチルケトンを加えて攪拌混合し、さらにビーズミルを用いて混練し、真空脱氣して、接着剤ワニスとした。このときに、この接着剤ワニスの硬化物の貯蔵弹性率を、動的粘弹性測定装置D V E - V 4 (レオロジ社製、商品名)を用いて測定した結果、30°Cで6000 MPa、250°Cで50 MPaであった。測定条件は、サンプルサイズ(長さ: 20 mm、幅: 4 mm、膜厚: 80 μ m)、昇温速度: 5 °C/分、測定モード: 引張りモード/自動静荷重であった。また、85 °C/85%RHのチャンバーに168時間放置した条件で測定した吸湿率は、0.5%であった。

(1) エポキシ樹脂及びその硬化剤

(エポキシ樹脂)

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)…30重量部(エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製、商品名)
- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量195)…30重量部(E S C N 1 9 5、住友化学工業株式会社製、商品名)

(エポキシ樹脂の硬化剤)

- ・フェノールノボラック樹脂…40重量部(プライオーフェンL F 2 8 8 2、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名)

(硬化促進剤)

- ・1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール…0.6重量部(キュアゾール2 P Z - C N、四国化成工業株式会社製、商品名)

(2) エポキシ基含有アクリル系重合体

- ・エポキシ基含有アクリルゴム(G P Cによる数平均分子量95万)…500重量部(H T R - 8 6 0 P - 3、帝国化学産業株式会社製、商品名)

(3) 導電性粒子

・銀粉(平均粒径10 μ m)…12000重量部(M F P - A G - 1 0 0、三井金属鉱業株式会社製、商品名)

(4) 添加剤

- ・シランカップリング剤: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン…1. 5重量部 (N U C A - 1 8 7、日本ユニカ一株式会社製、商品名)
- ・無機イオン吸着剤…1. 5重量部 (I X E - 6 0 0、東亜合成化学工業株式会社製、商品名)

この接着剤ワニスと、実施例5に用いたビルトアップ配線板を用いて、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0047】比較例5

比較例4の接着剤ワニスを用いた以外は、実施例1と同様にして配線板を作製した。

【0048】(電子部品の搭載) 上記実施例、比較例で作製した配線板の、半導体チップとの接続用パッドに、スクリーン印刷法により、はんだペーストを印刷し、スタッドバンプを形成した半導体チップを位置合わせて配置した後、赤外線リフロー炉を用いてはんだを溶融させて、半導体チップを配線板に搭載した。

【0049】また、予め導電性接着剤(銅ペースト接着剤、タツタ電線株式会社製N F - 2 0 0 0を使用)をガラス板上に厚さ10 μ mに塗布しておき、スタッドバンプを形成した半導体チップを載せて、半導体チップのスタッドバンプに導電性接着剤を転写した。この半導体チップのスタッドバンプと、上記実施例、比較例で作製した配線板の、半導体チップとの接続用パッドとを位置合わせて、載置した後、170°Cで30分間、加熱して、導電性接着剤を硬化させ、半導体チップを配線板に搭載した。

【0050】半導体チップを搭載した配線板の接続信頼性を、熱衝撃試験によって評価した。試験条件は、気相で行う熱衝撃試験機を用い、-55°Cの低温雰囲気で30分間と、125°Cの高温雰囲気で30分間の条件とし、この2つの条件に移る間に、室温雰囲気で5分間放置した。100サイクル毎に接続部の導通抵抗を測定し、初期値から10%以上昇したところを終点とした。評価は、1000サイクル以上のものを良好、1000サイクル未満のものを不良とした。その結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	弾性率(MPa)		吸湿率 (%)	接続信頼性		備考
	30°C	250°C		はんだ接続	導電性ベースト接続	
実施例1	1000	10	0.5	良好	良好	—
実施例2	1000	10	0.5	良好	良好	—
実施例3	700	8	0.5	良好	良好	—
実施例4	1000	10	0.5	良好	良好	—
実施例5	1000	10	0.5	良好	良好	—
実施例6	1800	10	0.5	良好	良好	—
実施例7	1200	15	0.2	良好	良好	—
実施例8	2400	30	0.5	良好	良好	—
実施例9	2000	30	0.8	良好	良好	—
実施例10	2200	40	0.3	良好	良好	—
比較例1	3500	10	0.5	不良	不良	—
比較例2	100	0.5	0.8	—	良好	耐熱性不良
比較例3	500	5	1	—	—	導通不良
比較例4	6000	50	0.5	不良	不良	—
比較例5	—	—	—	不良	不良	接着剤なし

【0052】この表から、実施例1～10は、いずれも、接続信頼性に優れており、比較例1及び比較例4は、接続信頼性に劣る。比較例2は、250°Cでの弾性率が低いため、耐熱性が低く、はんだリフロー時に剥離が発生した。比較例3は、導電性粒子の添加量が低いため導通が取れない。比較例5は、応力緩和作用のある接着剤層がないために接続信頼性に劣る。

【0053】(測定法)貯蔵弾性率の測定は、接着剤硬化物に引張り荷重をかけて、周波数10Hz、昇温速度5～10°C/分で-50°Cから300°Cまで測定する温*20

* 度依存性測定モードで行った。また、吸湿率の測定は、接着剤硬化物を乾燥後に初期重量W0を測定し、85°C～85%RHの恒温恒湿槽に168時間放置し、吸湿後の重量W1を測定した。以下の式から吸湿率を測定した。

$$\text{吸湿率} = (W1 - W0) / W0 \times 100 (\%)$$

【0054】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によって、接続信頼性に優れた配線板を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 裕子
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 竹内 一雅
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 齊藤 哲也
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4J040 EB032 EC061 EC062 EC071
EC072 EC081 EC082 EC151
EC152 EC231 EH031 EH032
EK071 EK072 GA07 GA22
GA29 HA066 HB22 HB36
HC01 HC16 HC19 HC24 HD21
HD24 JB10 KA03 KA16 KA32
LA01 LA03 LA06 LA07 LA08
LA09 LA11 NA20
5E319 AC01 BB11
5G301 DA03 DA05 DA06 DA10 DA29
DA42 DA55 DA57 DD03